

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

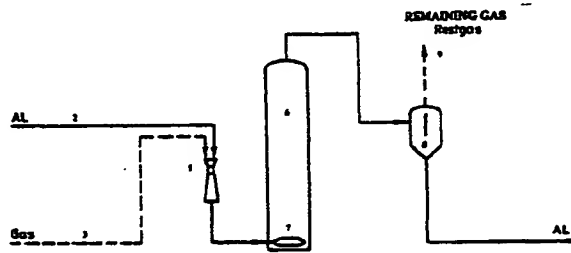
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C01B 15/023, B01J 10/00 B01F 5/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 06710</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1986 (20.11.86)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT86/00039</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 1986 (06.05.86)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: A 1361/85</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 7. Mai 1985 (07.05.85)</p> <p>(33) Prioritätsland: AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Mariahilfer Gürtel 39, A-1150 Wien (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KEMNADE, Jörg [DE/DE]; Altenhainer Str. 21 a, D-6233 Kelkheim (DE). MAURER, Bernhard [DE/AT]; Pestalozzistr. 302, A-9710 Feistritz/Drau (AT).</p>		<p>(74) Anwälte: SCHÜTZ, Alfred usw.; A. Schotz, E. Mrizek, W. Holzer, O. Pfeifer, Fleischmannsgasse 9, A-1040 Wien (AT).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: OXIDATION METHOD AND DEVICE BY MEANS OF AN ANTHRAQUINONE PROCESS FOR PRODUCING HYDROGEN PEROXYDE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DER OXIDATION IM ANTHRACHINONVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERSTOFFPEROXID</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>In order to carry out an oxidation enclosed circuit for the production of hydrogen peroxyde by using the anthraquinone process, according to which an oxidant gas is passed on a hydrogenated solution in a <u>parallel-flow reactor at a temperature below 100°C</u>, at a pressure lower than 15 bar and by increasing the reaction speed in the oxidation step, the hydrogenated solution is intensively mixed after the hydrogenation step with an oxidant gas under formation of a system <u>inhibing the coalescence and the mixture obtained is introduced in the lower part of an essentially obstacle-free reactor</u> wherein an almost complete reaction takes place between the oxygen and the hydroquinone present in the hydrogenated solution. The device for implementing said method comprises a mixer (1), a reactor (6) with a cleared bottom part and, if required, a distributor (7).</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>In einem Verfahren zur Durchführung der Oxidation im Kreisprozes zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren durch Begasung der hydrierten Arbeitslösung mit einem oxidierenden Gas in einem Gleichstromreaktor bei Temperaturen unter 100°C und bei Überdrucken unter 15 bar unter Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Oxidationsstufe wird die hydrierte Arbeitslösung nach der Hydrierstufe mit einem oxidierenden Gas unter Ausbildung eines koaleszenzgehemmten Systems intensiv vermischt und in den unteren Teil eines im wesentlichen von Einbauten freien Reaktors eingeführt, worin ein nahezu vollständiger Umsatz des Sauerstoffes mit dem in der hydrierten Arbeitslösung vorhandenen Hydrochin n erfolgt. Eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung weist ein Mischorgan (1), einen einbautenfreien Reaktor (6), und erforderlichenfalls ein Verteilerorgan (7) auf.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

-1-

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung der Oxidation
im Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid

Das Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid durch
5 Reduktion einer Anthrachinonverbindung und Oxidation der
entstandenen Hydrochinonverbindung ist an sich bekannt,
s.z.B. ULLMANN, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage,
Band 17, S. 697-705, (1979); WINNACKER-KÜCHLER, Chemische
Technologie, Band 1, Anorganische Technologie I,
10 S. 529-559.

Bei der technischen Durchführung der Oxidationsstufe ist
es wesentlich, daß die nicht augenblicklich verlaufende
Oxidation der Hydrochinone so schnell wie möglich erfolgt,
damit Veränderungen der Arbeitslösung, die zur Nebenpro-
15 duktbildung führen, gering gehalten und am besten völlig
vermieden werden, s.US-PS 2 902 347.

Man war daher bemüht, die Verweilzeit der Arbeitslösung in
der Oxidationsstufe so kurz wie möglich zu machen, s.loc.
cit..

20 Nachteilig war hierbei aber einmal, daß durch die notwendige
Verweilzeit ein erheblicher Aufwand an Apparaturen
durch mehrere hintereinander geschaltete Kolonnen erforderlich
wurde, besonders bei Arbeitslösungen mit hohen Gehalten
an Tetrahydroanthrahydrochinonderivaten. Außerdem war
25 die Belastbarkeit dieser Kolonnen - es handelte sich um
Gegenstromkolonnen - durch eine sehr niedrig liegende
Flutgrenze beschränkt, s. DE-AS 20 03 268.

Das Gleiche gilt für eine Kaskadenanordnung zur mehrstufigen
Gleichstromoxidation, bei der aber eine bestimmte
30 Blasengröße für das oxidierende Gas sowie eine niedrige
Gasquerschnittsbelastung nicht überschritten werden darf,
s.US-PS 3 073 680.

-2-

Zum besseren Inkontaktbringen der beiden Reaktionskomponenten und damit zu einer Verkürzung der Verweilzeit hatte man auch schon versucht, die Oxidation durch Verwendung von Einbauten oder Füllkörpern in den Reaktoren zu beschleunigen, wie bei der Kaskadenanordnung für Gegenstromführung in der US-PS 3 752 885.

Auch bei der Kolonne nach der DE-AS 20 03 268, in der Arbeitslösung und oxidierendes Gas in der Gesamtkolonne im Gegenstrom, in Einzelabschnitten oder im Gleichstrom zueinander geführt werden, wurden zur Erhöhung der Durchmischung Einbauten oder Füllkörper eingesetzt, ebenso bei dem in Chem.Process Eng., 40, Nr. 1, 5 (1959) beschriebenen Verfahren.

Ganz abgesehen von den erheblichen Druckverlusten, die durch Einbauten und Füllkörper verursacht werden, können auch die Apparaturen nicht beliebig klein gehalten werden, da die Einbauten und Füllkörper einen gewissen Teil des Reaktionsraumes beanspruchen.

Die Fachwelt hat also ein großes Interesse an einer zwar wirkungsvollen, aber vereinfachten Durchführungsmöglichkeit der Oxidationsstufe im Anthrachinonverfahren.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Oxidation der hydrierten Arbeitslösung mit einem sauerstoffhaltigen Gas in kürzerer Zeit und unter geringerem technischem Aufwand als bei den bisher bekannten Verfahren durchzuführen, unter größtmöglicher Schonung der Arbeitslösung selbst.

Es wurde gefunden, daß man diese Aufgabe bei der Durchführung der Oxidation im Kreisprozeß zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren durch Begasung der hydrierten Arbeitslösung mit einem oxidierenden Gas in einem Gleichstromreaktor bei Temperaturen unter 100°C und bei Überdrücken unter 15 bar lösen kann, wenn man die

- hydrierte Arbeitslösung nach der Hydrierstufe mit einem oxidierenden Gas unter Ausbildung eines koaleszenzgehemmten Systems intensiv mischt, das einen Gasanteil von mindestens 40 Volumsprozent, bevorzugt 50 bis 60 Volums-
- 5 prozent, besitzt und worin die durchschnittliche Größe der Gasblasen einen Durchmesser von höchstens 2,5 mm, bevorzugt unter 1,5 mm, aufweist, worauf man dieses koaleszenzgehemmte System direkt oder über ein Verteilerorgan in den unteren Teil eines rohrförmigen, vorzugsweise einbauten-
- 10 freien Reaktors einführt, der so dimensioniert ist, daß in ihm ein möglichst vollständiger Umsatz des Sauerstoffs mit dem in der hydrierten Arbeitslösung vorhandenen Hydrochinon möglich ist, wonach man das durchoxidierte Gemisch aus hydrierter Arbeitslösung und oxidierendem Gas in bekannter
- 15 Weise in Gas und Flüssigkeit trennt.

Koaleszenzgehemmte Systeme sind bekanntlich solche, in denen die vorhandenen Gasblasen - wenn keine äußere Einwirkung auf das System vorliegt - ihre Größe beibehalten. In diesen Systemen zeichnen sich die Flüssigkeiten durch gewisse ,

20 die Grenzfläche beeinflussende Werte, wie z.B. Zähigkeit und spezifische Oberflächenspannung, aus. Durch einen einfachen Vorversuch läßt sich feststellen, ob eine Flüssigkeit mit dem in Frage stehenden Gas ein koaleszenzgehemmtes System bilden kann oder nicht.

- 25 Es zeigte sich nun, daß die für das Anthrachinonverfahren verwendeten Arbeitslösungen, bei denen als Chinonlöser Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische eingesetzt werden, für koaleszenzgehemmte Systeme mit Sauerstoff oder Sauerstoff-Stickstoffgemischen - letztere in beliebigen Mischungs-
- 30 verhältnissen - dann in Frage kommen, wenn der Summenquotient aller Grenzflächenspannungen der beteiligten Komponenten mindestens den Wert 16 dyn/cm erreicht. Be-

-4-

vorzugsweise sind Werte von 17 bis 25 dyn/cm. Häufig verwendete Kohlenwasserstoffe sind z.B. Methyl-naphthalin, Dimethyl-naphthalin, Benzol, Trimethylbenzol, tert.-Butylbenzol, Aromatenbenzol in der Siedelage von ca. 185 bis 205°C, außerdem Diphenyl, o-Dichlorbenzol. Auch die neuerdings eingesetzten tetrasubstituierten Harnstoffe können als Bestandteile der Arbeitslösung anwesend sein.

Zur Herstellung von Gasblasen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von höchstens 2,5 mm, bevorzugt aber unter 1,5 mm, können Siebplatten oder Fritten, deren Öffnungen in ihrer Größe dem gewünschten Blasendurchmesser angepaßt sind, verwendet werden.

Als besonders geeignet hat sich jedoch eine an sich bekannte Vorrichtung erwiesen, die aus einem Rohr besteht, dessen anfängliche Rohrnennweite sich zu einer Kehle verengt und anschließend wieder die gleiche oder eine andere Nennweite erreicht. Diese Art Vorrichtungen verursachen einen geringen Druckverlust.

In diese Vorrichtung werden die hydrierte Arbeitslösung und das oxidierende Gas entweder gemeinsam oder getrennt, aber dann im Gleichstrom, an der der Hydrierstufe zugewandten Seite eingeführt. Vor Eintritt in die Kehle beginnt schon die Vermischung von Arbeitslösung und Gas. Die intensive Vermischung wird durch das Hindurchströmen durch die Kehle erreicht. Es entsteht ein koaleszenzgehemmtes System mit engem Spektrum der Durchmesser der Gasblasen. Auf dieses Spektrum hat die Größe der Kehle in Abhängigkeit vom durchgesetzten Volumenstrom einen Einfluß.

Der Blasendurchmesser ist vom Energieeintrag und dieser wiederum vom Druckverlust und vom Volumendurchsatz abhängig. Der nötige Druckverlust bei gegebenem Durchsatz wird durch die Wahl der Kehlnennweite festgelegt.

-5-

Im System der Arbeitslösung aus 2-Ethyltetrahydroanthrachinon, Ethylanthrachinon, Aromatobenzin der Siedelage von 185 bis 205°C und Triethylhexylphosphat und Luft liegt der Blasendurchmesser im allgemeinen bei ca. 0,5 mm.

- 5 Als oxidierende Gase kommen beliebige Sauerstoff-Stickstoffgemische in Frage, auch reiner Sauerstoff. Bevorzugt wird aber Luft verwendet.

Das erfindungsgemäß erhaltene koaleszenzgehemmte System aus hydrierter Arbeitslösung und oxidierendem Gas wird
10 über ein Verteilerorgan in einen rohrförmigen Reaktor eingeführt. Das Mischorgan zu seiner Herstellung kann an diesem Reaktor direkt an dessen Boden oder in der Nähe des Bodens in der Seitenwand angebracht sein; es kann aber auch getrennt von dem Reaktor stehend oder liegend ange-
15 ordnet und mit ihm durch eine Leitung verbunden werden.

In jedem Fall tritt das koaleszenzgehemmte System in den unteren Teil des Reaktors ein, gegebenenfalls über einen Verteiler. Dieser Verteiler, vorzugsweise in Ringform, ist so konstruiert, daß er den Querschnitt des Reaktors
20 gleichmäßig mit dem Gemisch aus hydrierter Arbeitslösung und oxidierendem Gas beaufschlagt. Je größer der Querschnitt des Reaktors ist, desto mehr Sorgfalt muß auf die gleichmäßige Verteilung gelegt werden. Selbstverständlich werden im Rahmen dieser Erfindung unter "Verteiler" keine Ein-
25 leitungsorgane verstanden, die auf die Gasblasen koaleszierend wirken können, wie z.B. Siebböden. Die Öffnungen des Verteilers müssen daher so dimensioniert und angeordnet sein, daß das Gemisch nicht getrennt, sondern gleichmäßig - auch bei hohem Durchsatz - über den Reaktorquerschnitt ver-
30 teilt wird. Der rohrförmige Reaktor selbst ist in seinem Reaktionsraum, bis auf gegebenenfalls den Verteiler, frei von jeglichen Einbauten, d.h. leer.

Der Reaktor ist so dimensioniert, daß der Oxidationsgrad, bezogen auf das vorhandene Hydrochinon, bei mindestens

90 %, bevorzugt aber bei mind stens 98 %, liegt, bevor die gashaltige Arbeitslösung in einen Flüssigkeits-Gas-Abscheider eintritt. Es zeigte sich, daß ein Reaktionsraum von 8 bis 30 m Höhe innerhalb des Reaktors die vor-
5 stehende Forderung erfüllt.

Auf die gleichmäßige Verteilung des koaleszenzgehemmten Gemisches über den gesamten Querschnitt des Reaktors muß besonders bei größeren Durchmessern ab 0,5 m und besonders dort, wo das Mischorgan außerhalb des Reaktors angebracht
10 ist, geachtet werden.

Die Oxidationsreaktion selbst findet bei Drucken von 1 bis nahezu 15 bar statt, bevorzugt bei 2 bis 5 bar. Die geeigneten Temperaturen sind 30 bis 80°C.

Nach Durchführung der Oxidation werden Arbeitslösung und
15 Restgas, das bei Verwendung von Stickstoff-Sauerstoffmischungen, vor allem von Luft, hauptsächlich aus dem nicht reaktionsfähigen Stickstoff besteht, einem an sich üblichen Flüssigkeits-Gas-Abscheider, z.B. einem Zentrifugalabscheider, zugeführt und in an sich bekannter Weise
20 voneinander getrennt. Dieser Gasabscheider kann sich im Oberteil des Reaktors im Anschluß an den eigentlichen Reaktionsraum oder aber außerhalb des Reaktors befinden und mit ihm durch eine Leitung verbunden sein.

Das abgetrennte Gas kann über eine Aktivkohle-Einheit ent-
25 sorgt werden. Die oxidierte Arbeitslösung wird weiter zur Extraktion geleitet.

In den beigeschlossenen Zeichnungen wird die Erfindung bzw. der bekannte Stand der Technik näher erläutert. In Fig. 1 ist das erfindungsgemäß zum Einsatz gelangende Misch-
30 organ dargestellt. Fig. 2 zeigt die verschiedenen erfindungsgemäßen Kombinationsmöglichkeiten von Mischorgan ;

Verteiler und Reaktor. Fig. 3 stellt den aus der DE-AS 20 03 268 bekannten Oxidationsturm vor und Fig. 4 zeigt eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete Vorrichtung.

- 5 In Fig. 1 werden in das Mischorgan 1 über die Leitung 2 die hydrierte Arbeitslösung (AL) und über die Leitung 3 das oxidierende Gas bei 4 eingeführt. Nach Durchströmen des oberen Teils des Mischorgans 1 tritt das Gas-Flüssigkeitsgemisch in die Kehle 5 ein, wo eine besonders
10 intensive Durchmischung und Zerteilung des Gases in Bläschen mit einem Durchmesser von höchstens 2,5 mm, bevorzugt wesentlich kleiner, stattfindet. Es entsteht hier die für die Oxidation notwendige sehr große Austauschfläche, und zwar in einem koaleszenzgehemmten System. Dieses
15 koaleszenzgehemmte Gemisch wird nun in den leeren Reaktor 6 gemäß Fig. 2 übergeführt, und zwar über einen Verteiler 7 (Ausführungsformen a) und b) gemäß Fig. 2) bzw. direkt bei Anordnung des Mischorgans 1 am Boden des Reaktors 6 (Ausführungsform c) gemäß Fig. 2).
- 20 Die technischen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den bekannten Durchführungen der Oxidationsstufe im Anthrachinonverfahren liegen in der sehr feinen Verteilung des oxidierenden Gases in der Arbeitslösung sowie in der Tatsache, daß die so hergestellte große Austausch-
25 fläche während der Überführung in den Reaktor und während der Reaktion erhalten bleibt, da ein koaleszenzgehemmtes System vorliegt.

- Diese Möglichkeit stellt eine neue Durchführungsform der Oxidation im Anthrachinonverfahren dar. Durch die große
30 Austauschfläche ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht, so daß mindestens die gleichen Oxidationsgrade wie bisher, wenn nicht sogar höhere Grade bis herauf zu praktisch 100 % erreicht werden und das in kürzerer Verweilzeit des zu oxidierenden Gemisches als bisher. Die Oxi-

dationsreaktoren können somit kleiner ausgelegt werden, weil die Apparateausbeute erhöht wird und weil volum n-intensive Einbauten, wie Füllkörper, überflüssig sind. Gleichzeitig sinken die Mengen an Neben- und Abbauprodukten auf ein Minimum, d.h., die Arbeitslösung wird geschont.

Da außerdem bei der Verteilung des koaleszenzgehemmten Gemisches darauf geachtet wird, daß diese gleichmäßig über den gesamten Reaktionsquerschnitt erfolgt, werden Rückvermischungen praktisch vermieden. Aufgrund des völlig einbautenfreien Reaktionsraumes in dem Reaktor können höhere Querschnittsbelastungen erfolgen. So wurden z.B. bei Verwendung von Luft als oxidierendes Gas Querschnittsbelastungen für Gas von 2000 bis 3000 Normalkubikmeter/ m^2h erzielt. Die entsprechende Flüssigkeitsbelastung lag bei 40 bis 60 Kubikmeter/ m^2h .

Da sowohl das Mischorgan als auch der Gemischverteiler druckverlustarme Apparaturen darstellen und durch den völlig einbautenfreien Reaktionsraum ebenfalls kaum ein Druckverlust entsteht, stellt die Apparatenordnung aus Mischorgan, Verteiler und Reaktor als Ganzes ein System mit einem sehr geringen Druckverlust dar. Der Energiebedarf für diese Oxidationsapparatur ist gegenüber bisher bekannten Vorrichtungen deutlich niedriger.

Die Erfindung wird in dem folgenden Beispiel näher erläutert, wobei einer erfindungsgemäß ausgebildeten Vorrichtung (entsprechend Fig. 4) eine dreistufige Reaktorkaskade gemäß der DE-AS 20 03 268 (entsprechend Fig. 3) gegenübergestellt wird.

a) bekannte Arbeitsweise

260 Kubikmeter/h einer Arbeitslösung mit einem H_2O_2 -Äquivalent von etwa $9,45 \text{ kg}/m^3$ wurden zusammen mit 10 000 Normalkubikmeter Luft/h durch einen Oxidationsturm gemäß Fig. 3 geleitet. Dieser Turm hatte einen Durchmesser von 3,7 m und war in drei Sektionen unterteilt, die zusammen

-9-

eine wirksame Höhe von 15 m hatten. Bei 2,5 bar am Kolonnenkopf und 4,0 bar am Kolonnensumpf und einer mittleren Temperatur von 54°C wurde eine 98,3 %ige Durchoxidation erzielt. Der O_2 -Gehalt im Restgas lag unter 5,9 Vol.-% und der Strombedarf für den Luftverdichter betrug $0,36 \text{ kWh/kg H}_2\text{O}_2$.

Hieraus ergibt sich eine Arbeitslösung-Querschnittsbelastung von $24 \text{ Kubikmeter/m}^2\text{h}$ und eine Luft-Querschnittsbelastung von $930 \text{ Normalkubikmeter/m}^2\text{h}$. Die Raum-Zeit-Ausbeute beträgt ca. $15 \text{ kg/m}^3\text{h}$.

b) erfindungsgemäße Arbeitsweise

345 Kubikmeter/h einer Arbeitslösung mit einem H_2O_2 -Äquivalent von etwa $11,4 \text{ kg/m}^3$ wurden zusammen mit ca. $16\,300 \text{ Normalkubikmeter Luft/h}$ durch das Mischorgan 1 und den Verteiler 7 in den Oxidationsturm 6 gemäß Fig. 4 geleitet. Dieser Turm hatte einen Durchmesser von $3,8 \text{ m}$ und eine wirksame Höhe von 16 m . Bei $2,6 \text{ bar}$ am Kolonnenkopf, $3,3 \text{ bar}$ am Kolonnensumpf und einer mittleren Temperatur von 53°C wurde eine 99 %ige Durchoxidation erzielt. Der O_2 -Gehalt im Abgas lag um 6 Vol.-% .

Die Querschnittsbelastung für Arbeitslösung beträgt demnach zirka $31 \text{ Kubikmeter/m}^2\text{h}$ und für Luft $1440 \text{ Normalkubikmeter/m}^2\text{h}$. Die Raum-Zeit-Ausbeute beläuft sich auf $22 \text{ kg/m}^3\text{h}$. Der spezifische Strombedarf wurde mit $0,26 \text{ kWh/kg H}_2\text{O}_2$ bestimmt und liegt damit um 28% günstiger als der Energiebedarf der Gegenstromkaskade. In diesem Versuch ist es auch gelungen, die Verweilzeit auf ca. 14 Minuten zu verkürzen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Durchführung der Oxidation im Kreisprozeß zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren durch Begasung der hydrierten Arbeitslösung mit einem oxidierenden Gas in einem Gleichstromreaktor
5 bei Temperaturen unter 100°C und bei Überdrucken unter 15 bar unter Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Oxidationsstufe, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrierte Arbeitslösung nach der Hydrierstufe mit einem oxidierenden Gas in der Weise intensiv mischt, daß ein
10 koaleszenzgehemmtes System entsteht, das einen Gasanteil von mindestens 40 Volumsprozent, bevorzugt 50 bis 60 Volumsprozent, enthält und worin die durchschnittliche Größe der Gasblasen einen Durchmesser von höchstens 2,5 mm, bevorzugt unter 1,5 mm, aufweist, worauf man dieses
15 koaleszenzgehemmte System über ein Verteilerorgan oder direkt in den unteren Teil eines rohrförmigen Reaktors einführt, der so dimensioniert ist, daß in ihm ein möglichst vollständiger Umsatz des Sauerstoffes mit dem in der hydrierten Arbeitslösung vorhandenen Hydrochinon möglich
20 ist und dessen Reaktionsraum - bis auf gegebenenfalls das Verteilerorgan - frei von Einbauten ist, wonach man das durchoxidierte Gemisch aus hydrierter Arbeitslösung und oxidierendem Gas in bekannter Weise in Gas und Flüssigkeit trennt.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum intensiven Mischen die hydrierte Arbeitslösung und das oxidierende Gas gemeinsam in ein Rohr einführt, dessen anfängliche Rohrnennweite zu einer Kehle verengt und daran anschließend wieder auf die gleiche oder eine andere Nenn-
30 weite erweitert ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrierte Arbeitslösung und das oxidierende Gas im Gleichstrom in das Rohr einführt und den Blasendurchmesser

in Abhängigkeit von der Nennweite der Kehl , der einge-
tragenen Energie und dem Volumenstrom derartig einstellt,
daß der Durchmesser der Blasen höchstens 2,5 mm beträgt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
5 zeichnet, daß man als koaleszenzgehemmtes System aus
Arbeitslösung und oxidierendem Gas solche Systeme einsetzt,
deren Summenquotient aller spezifischen Grenzflächen-
spannungen der am System beteiligten Komponenten mindestens
den Wert 16 dyn/cm (16 mN/m) erreicht.

10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
man als koaleszenzgehemmtes Systeme solche einsetzt, deren
Summenquotient aller Grenzflächenspannungen die Werte 17
bis 25 dyn/cm (17-25 mN/m) aufweist.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den
15 Ansprüchen 1 bis 5, bestehend aus einem Mischorgan (1),
dessen anfängliche Rohrnennweite zu einer Kehle (5) ver-
engt und daran anschließend wieder, gegebenenfalls auf
eine andere als die anfängliche Rohrnennweite, erweitert
ist, und einem mit diesem Mischorgan gegebenenfalls durch
20 eine Leitung verbundenen einbautenfreien Reaktor (6), in
dessen Reaktionsraum am unteren Ende erforderlichenfalls
ein Verteilerorgan (7) angebracht ist und der im oberen
Teil gegebenenfalls bekannte Vorrichtungen zur Gas-Flüssig-
keitstrennung aufweist.

1 / 4

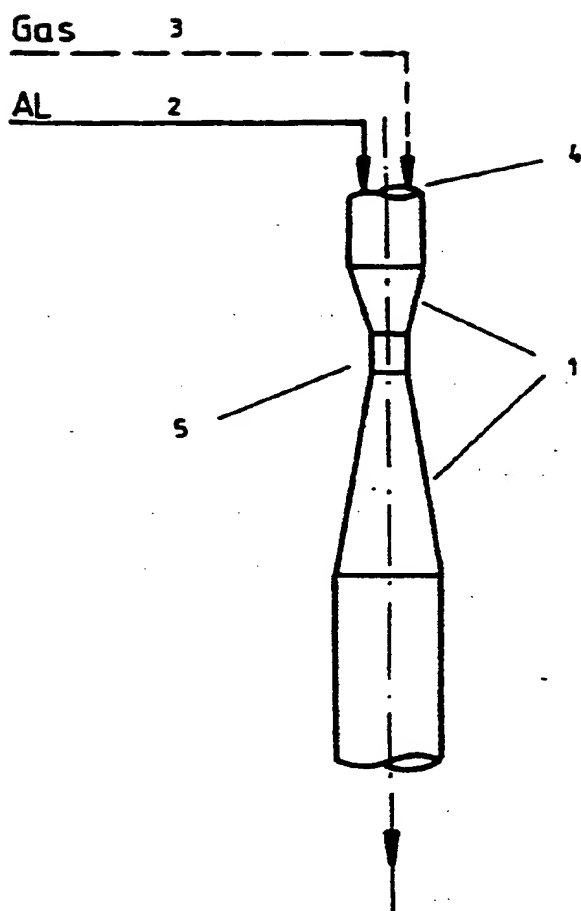


Fig. 1

2 / 4

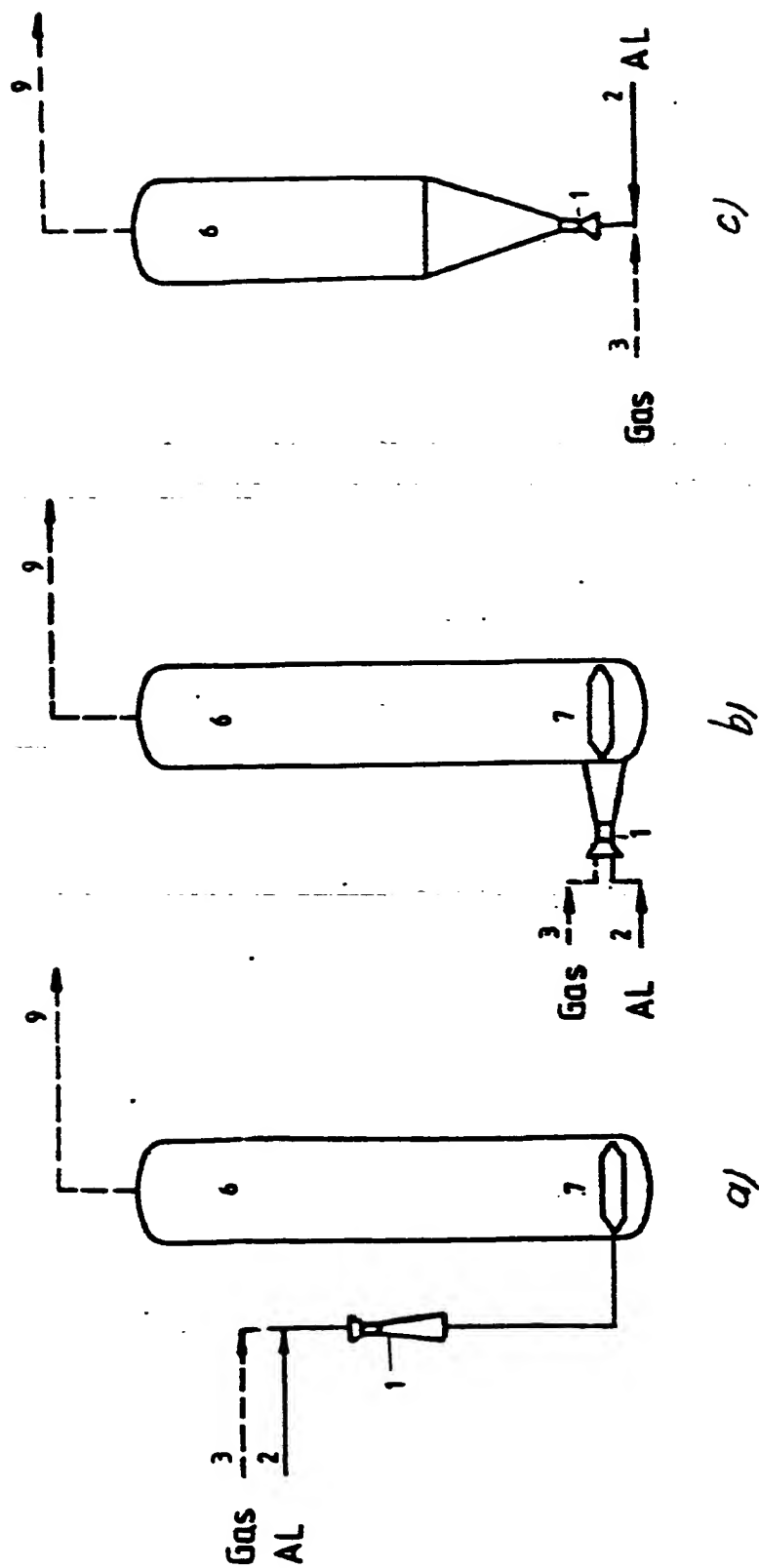


Fig. 2

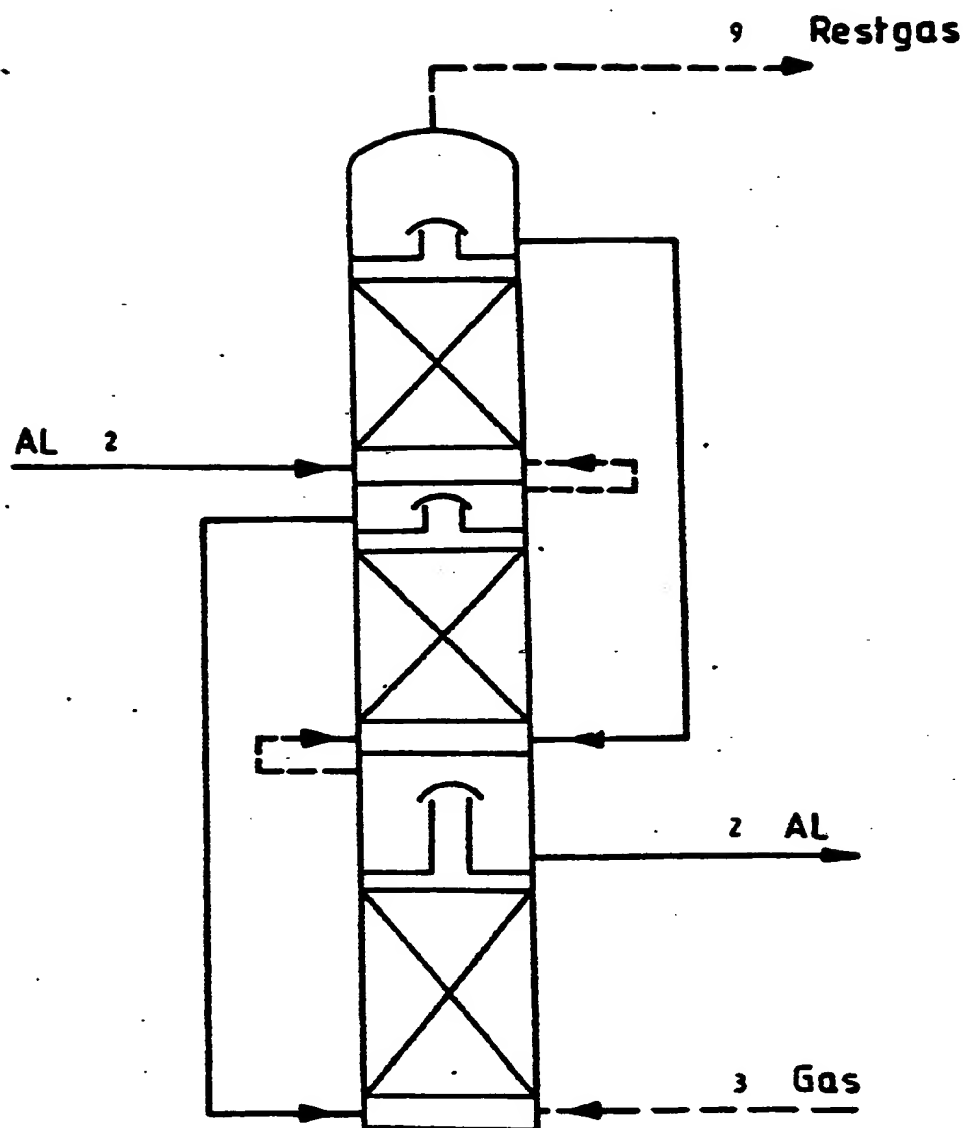


Fig. 3

4 / 4

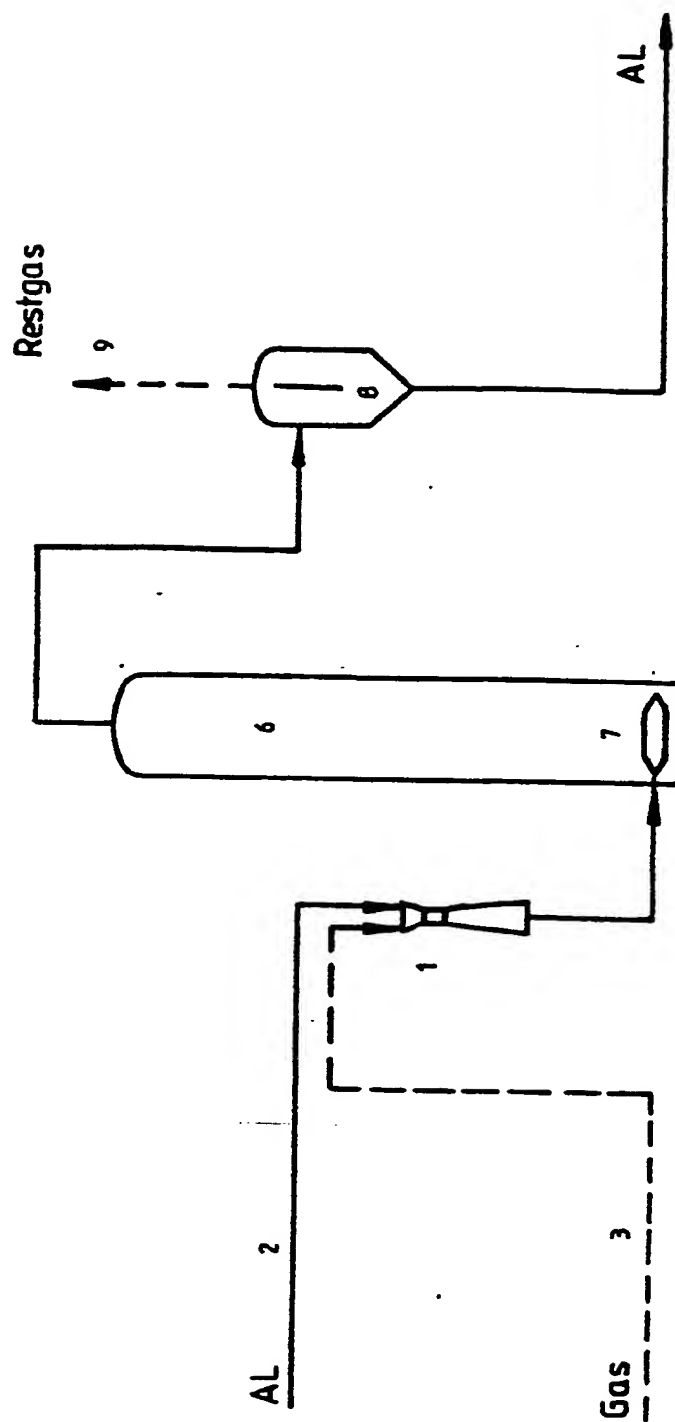


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 86/00039

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 01 B 15/023; B 01 J 10/00; B 01 F 5/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 01 B 15/00; B 01 J 10/00; B 01 J 19/00; B 01 F 5/00; B 01 F 3/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	DE, A, 2003268 (DEGUSSA) 29 July 1971, see claims 1,7 and 8 (cited in the application) --	1
A	DE, B, 1212970 (BOMBRINI PARODI-DELFINO SOCIETA PER AZIONI) 24 March 1966 --	
A	FR, A, 2228717 (ELEKTROKEMISKA AKTIEBOLAGET) 6 December 1974 --	
A	DE, C, 740674 (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 26 October 1943 --	
A	FR, A, 1097506 (PINTSCH BAMAG A.G.) 6 July 1955 -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
14 August 1986 (14.08.86)		22 September 1986 (22.09.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/AT 86/00039 (SA 13136)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 03/09/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2003268	29/07/71	US-A- 3752885	14/08/73
		BE-A- 772372	17/01/72
DE-B- 1212970		GB-A- 983962	
FR-A- 2228717	06/12/74	NL-A- 7406128	13/11/74
		DE-A, C 2419534	28/11/74
		SE-B- 377455	07/07/75
DE-C- 740674		None	
FR-A- 1097506		None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/AT 86/00039**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. ⁴ C 01 B 15/023; B 01 J 10/00; B 01 F 5/04																				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; font-size: small;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Klassifikationssystem</td> <td style="border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: none;"></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> </table> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-top: 5px;"> Int. Cl.⁴ C 01 B 15/00; B 01 J 10/00; B 01 J 19/00; B 01 F 5/00; B 01 F 3/00 </div> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 5px;"> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸ </div>			Klassifikationssystem			Klassifikationssymbole														
Klassifikationssystem																				
	Klassifikationssymbole																			
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Art*</td> <td style="width: 70%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</td> <td style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, A, 2003268 (DEGUSSA) 29. Juli 1971 siehe Ansprüche 1, 7 und 8 in der Anmeldung erwähnt</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, B, 1212970 (BOMBRINI PARODI-DELFINO SOCIETA PER AZIONI) 24. März 1966</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR, A, 2228717 (ELEKTROKEMISKA AKTIEBOLAGET) 6. Dezember 1974</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, C, 740674 (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 26. Oktober 1943</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR, A, 1097506 (PINTSCH BAMAG A.G.) 6. Juli 1955</td> <td></td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen beschwerenden Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nicht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> </div>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	DE, A, 2003268 (DEGUSSA) 29. Juli 1971 siehe Ansprüche 1, 7 und 8 in der Anmeldung erwähnt	1	A	DE, B, 1212970 (BOMBRINI PARODI-DELFINO SOCIETA PER AZIONI) 24. März 1966		A	FR, A, 2228717 (ELEKTROKEMISKA AKTIEBOLAGET) 6. Dezember 1974		A	DE, C, 740674 (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 26. Oktober 1943		A	FR, A, 1097506 (PINTSCH BAMAG A.G.) 6. Juli 1955	
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³																		
A	DE, A, 2003268 (DEGUSSA) 29. Juli 1971 siehe Ansprüche 1, 7 und 8 in der Anmeldung erwähnt	1																		
A	DE, B, 1212970 (BOMBRINI PARODI-DELFINO SOCIETA PER AZIONI) 24. März 1966																			
A	FR, A, 2228717 (ELEKTROKEMISKA AKTIEBOLAGET) 6. Dezember 1974																			
A	DE, C, 740674 (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 26. Oktober 1943																			
A	FR, A, 1097506 (PINTSCH BAMAG A.G.) 6. Juli 1955																			
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 2px;"> Datum der Abreise zum internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">14. August 1986</div> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 2px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">22 SEP 1986</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> Unterschrift des berechnigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 5px;"> L. ROSSI </div> </td> </tr> </table>			Datum der Abreise zum internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">14. August 1986</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">22 SEP 1986</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des berechnigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 5px;"> L. ROSSI </div>														
Datum der Abreise zum internationalen Recherche <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">14. August 1986</div>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">22 SEP 1986</div>																			
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des berechnigten Bediensteten <div style="text-align: center; margin-top: 5px;"> L. ROSSI </div>																			

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/AT 86/00039 (SA 13136)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 03/09/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2003268	29/07/71	US-A- 3752885 BE-A- 772372	14/08/73 17/01/72
DE-B- 1212970		GB-A- 983962	
FR-A- 2228717	06/12/74	NL-A- 7406128 DE-A,C 2419534 SE-B- 377455	13/11/74 28/11/74 07/07/75
DE-C- 740674		Keine	
FR-A- 1097506		Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82